

549,326

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

Rec'd PCT/PTO 16 SEP 2005

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international(43) Date de la publication internationale
7 octobre 2004 (07.10.2004)

PCT

10/549326
(10) Numéro de publication internationale
WO 2004/085933 A2(51) Classification internationale des brevets⁷ : F25B(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2004/000617

(22) Date de dépôt international : 12 mars 2004 (12.03.2004)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
0303306 18 mars 2003 (18.03.2003) FR(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE [FR/FR]; 3, rue Michel-Ange, F-75016 PARIS (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : SPINNER, Bernard [FR/FR]; 228, rue Einstein, F-66100 PERPIGNAN (FR). STITOU, Driss [FR/FR]; 4, rue Cabrit, F-66570 ST NAZAIRE (FR). BERTRAND, Olivier [FR/FR]; 8, rue du roc du midi, F-66100 PERPIGNAN (FR).

(74) Mandataires : SUEUR, Yvette etc.; 109, boulevard Haussmann, F-75008 Paris (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— sans rapport de recherche internationale, sera republiée dès réception de ce rapport

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) Title: METHOD AND DEVICE FOR RAPID AND HIGH- POWER COLD PRODUCTION

(54) Titre : PROCEDE ET DISPOSITIF POUR LA PRODUCTION DE FROID RAPIDE ET DE FORTE PUISSANCE

(57) Abstract: The invention relates to cold production with the aid of a thermo-chemical system based on the combination of two reversible physico-chemical phenomena between a gas and a solid or liquid sorbent, one being a low-temperature phenomenon (LT phenomenon) and the other being a higher temperature phenomenon (HT phenomenon). The LT phenomenon is embodied in the form of the liquid/gas phase modification of fluid G or in the form of the fluid G absorption by a liquid sorbent. The HT phenomenon is embodied in the form of a reversible sorption of fluid G by a solid or liquid sorbent. The endothermic phase of the LT phenomenon is carried out in a reactor thermally insulated from the environment. The exothermic phase of the LT phenomenon is carried out in a condenser connected to the reactor containing the HT phenomenon, the condensed liquid G, being subsequently transferred to the reactor containing the endothermic phase of the LT phenomenon.

(57) Abrégé : L'invention concerne la production de froid à l'aide d'un système thermochimique basé sur le couplage de deux phénomènes physico-chimiques renversables entre un gaz et un sorbant solide ou liquide, l'un à basse température (phénomène BT), l'autre à température plus élevée (phénomène HT). Le phénomène BT est un changement de phase liquide/gaz du fluide G ou une absorption du fluide G par un sorbant liquide. Le phénomène HT est une sorption renversable du fluide G par un sorbant liquide ou solide. La phase endothermique du phénomène BT est effectuée dans un réacteur isolé thermiquement de l'environnement ambiant. La phase exothermique du phénomène BT est effectuée dans un condenseur en communication avec le réacteur siège du phénomène HT, le fluide G condensé étant ensuite transféré dans le réacteur siège de la phase endothermique du phénomène BT.

WO 2004/085933 A2

Procédé et dispositif pour la production de froid rapide et de forte puissance

La présente invention concerne un procédé et un dispositif pour la production de froid rapide et de forte puissance.

Il est connu de produire de la chaleur ou du froid dans des installations basées sur des changements de phase liquide/gaz ou des sorptions renversables entre un gaz, dit gaz de travail, et un sorbant liquide ou solide. Une sorption renversable peut être une absorption d'un gaz par un liquide, une adsorption d'un gaz sur un solide, ou une réaction entre un gaz et un solide. Une sorption renversable entre un sorbant S et un gaz G est exothermique dans le sens de la synthèse $S + G \rightarrow SG$, et endothermique dans le sens de la décomposition $SG \rightarrow S + G$. Dans un changement de phase liquide/gaz de G, la condensation est exothermique et l'évaporation est endothermique. Ces phénomènes renversables peuvent être représentés sur le diagramme de Clausius-Clapeyron par leur droite d'équilibre

$$\ln P = f(-1/T), \text{ plus précisément } \ln P = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R}$$

P et T étant respectivement la pression et la température, ΔH et ΔS étant respectivement l'enthalpie et l'entropie du phénomène (décomposition, synthèse, évaporation, condensation) mis en jeu, et R étant la constante des gaz parfaits. L'étape endothermique peut être mise à profit dans une installation de ce type pour congeler divers produits (notamment de l'eau pour l'obtention de glaçons) ou pour la production d'eau froide.

Ainsi, EP-0810410 décrit un dispositif comprenant un réacteur qui est le siège d'une réaction thermochimique ou d'une adsorption solide-gaz mettant en jeu un gaz G, et une enceinte reliée au réacteur par une conduite munie d'une vanne et fonctionnant alternativement comme évaporateur et comme condenseur pour le gaz G. Le réacteur comprend des moyens pour chauffer son contenu et des moyens pour éliminer la chaleur de la réaction de synthèse exothermique, ces

moyens étant constitués soit par un échangeur de chaleur, soit par l'augmentation de la masse thermique du réacteur. Le réacteur est aménagé de telle sorte qu'avec son contenu, il ait une masse thermique suffisante pour absorber la chaleur produite lors de la réaction exothermique. Le procédé de gestion de ce dispositif consiste à mettre en communication l'évaporateur/condenseur avec le réacteur lorsque l'évaporateur/condenseur est rempli du gaz de travail sous forme liquide, ce qui a pour effet de refroidir l'évaporateur/condenseur par évaporation, puis à mettre en marche les moyens destinés à chauffer le solide afin de refouler et condenser le gaz vers l'évaporateur/condenseur. La mise en marche des moyens destinés à réchauffer le solide dans le réacteur débute avant que l'étape précédente ne soit terminée. Toutefois, dans ce dispositif, les durées de cycles sont relativement longues du fait que la régénération du dispositif se fait à haute température T_h et que le refroidissement du réacteur se fait à la température ambiante T_o . Par conséquent, le réacteur parcourt une amplitude thermique entre la température de régénération et la température ambiante relativement importante ce qui induit un faible coefficient de performance. Par ailleurs, comme la condensation exothermique s'effectue dans la même enceinte que l'évaporation endothermique, l'amplitude thermique de l'enceinte évaporateur/condenseur est élevée, ce qui induit des temps de cycles longs et diminue les performances.

WO-97/40328 décrit un dispositif pour produire du froid et/ou de la chaleur comprenant deux réacteurs en contact thermique, alternativement connectés respectivement soit à un condenseur, soit à un évaporateur. Dans ce dispositif, la production de froid se fait à partir d'un évaporateur libérant un gaz de travail G qui, lors de l'étape de régénération, est envoyé dans un condenseur.

EP-0580848 décrit un dispositif pour produire du froid et/ou de la chaleur, dans lequel la production de froid se fait à partir d'un évaporateur libérant le gaz de travail G . Le dispositif comprend d'une part un évaporateur et un condenseur séparés, ainsi que deux ensembles de deux réacteurs

chacun, les deux ensembles fonctionnant de manière inversée et alternée pour assurer la production continue de froid. Lors de la phase de production de froid dans l'un des ensembles, les réacteurs dudit ensemble sont reliés à l'évaporateur, alors que dans le même temps, les réacteurs du second ensemble sont reliés au condenseur et fonctionnent en phase de régénération. Ensuite, les connexions sont inversées et les réacteurs du premier ensemble sont reliés au condenseur pour la phase de régénération, alors que les réacteurs du second ensemble sont reliés à l'évaporateur pour la phase de production de froid. L'évaporateur et le condenseur sont agencés pour pouvoir échanger de la chaleur avec leur environnement, ce qui diminue le rendement de la production de froid. Les dispositifs des deux documents de l'art antérieur précités comprennent toujours deux réacteurs qui fonctionnent en opposition de phase, l'un des réacteurs étant connecté au condenseur pendant que l'autre réacteur est connecté à l'évaporateur. L'évaporateur et le condenseur sont donc continuellement en opération et sont alternativement isolés et connectés à l'un des réacteurs.

EP-0382586 décrit un dispositif de production de froid comprenant un évaporateur et un condenseur pour le gaz de travail, et deux réacteurs sièges de phénomènes réversibles différents mettant en jeu le même gaz de travail. Les réacteurs fonctionnent de manière alternée. Un réacteur donné est relié à l'évaporateur lorsqu'il est en phase de synthèse (production de froid), et relié au condenseur lorsqu'il est en phase de décomposition (régénération). La température du condenseur est supérieure à celle de l'évaporateur. Le gaz de travail condensé dans le condenseur sert à alimenter l'évaporateur. L'évaporateur et le condenseur sont agencés pour pouvoir échanger de la chaleur avec leur environnement, ce qui provoque une diminution du rendement de la production de froid.

Les procédés de production de froid de l'art antérieur nécessitent un mode de gestion particulier et relativement complexe du fait de la gestion délicate des connexions entre les différents composants du dispositif. En outre, les

dispositifs de l'art antérieur pour la production de glaçons à usage domestique sont essentiellement des systèmes basés sur la compression mécanique de vapeur, qui utilisent un fluide frigorigène. Généralement, un simple bac à glaçons amovible est disposé dans un compartiment réfrigéré maintenu à une température comprise entre -10°C et -22°C . L'eau contenue dans le bac à glaçons se congèle alors en quelques heures (typiquement de l'ordre de 4 à 5 heures pour environ 200 g d'eau) par échange thermique avec l'air du compartiment réfrigéré. Les glaçons sont conservés dans ledit compartiment réfrigéré pendant des durées pouvant aller de quelques jours à quelques dizaines de jours, ce qui entraîne une dégradation de leur qualité, voire une contamination des glaçons par des polluants et/ou des inclusions minérales, de sorte que les glaçons sont finalement impropres à la consommation.

Le but de la présente invention est de fournir un procédé et un dispositif moins complexes pour la production rapide de froid utile avec une grande puissance, notamment pour la production rapide de glaçons à l'instant choisi par l'opérateur, ou pour la production de glaçons de manière continue et/ou périodique avec des durées de cycles relativement courtes (inférieures à 10 minutes par exemple).

Le procédé selon l'invention pour la production rapide de froid à une température utile T_U met en oeuvre un système thermochimique basé sur le couplage de phénomènes physico-chimiques renversables entre un gaz et un sorbant solide ou liquide, lesdits phénomènes étant exothermiques dans un sens et endothermiques dans l'autre sens, désignés par phénomène BT et phénomène HT, lesdits phénomènes étant tels que, à une pression donnée, la température d'équilibre du phénomène BT est inférieure à la température d'équilibre du phénomène HT. Ledit procédé consiste à effectuer au moins un cycle constitué par une étape de production de froid et une étape de régénération à partir d'un état initial dans lequel un réacteur siège du phénomène BT et un réacteur siège du phénomène HT sont à la température ambiante et isolés l'un de l'autre, l'étape de production de froid étant constituée

par la phase endothermique du phénomène BT qui libère un fluide frigorigène G sous forme de gaz, l'étape de régénération étant constituée par la phase endothermique du phénomène HT qui libère le fluide G sous forme de gaz. Le procédé

5 est caractérisé en ce que :

- le phénomène BT est un changement de phase liquide/gaz du fluide G ou une absorption du fluide G par un sorbant liquide ;
- le phénomène HT est une sorption renversable du fluide G
- 10 par un sorbant liquide ou solide ;
- la phase endothermique du phénomène BT, correspondant à la production de froid, est effectuée dans un réacteur isolé thermiquement de l'environnement ambiant ;
- la phase exothermique du phénomène BT, correspondant à la
- 15 régénération, est effectuée dans un condenseur en communication avec le réacteur siège du phénomène HT, le fluide G condensé étant ensuite transféré dans le réacteur siège de la phase endothermique du phénomène BT.

Dans un mode de réalisation particulier du procédé de

20 l'invention :

- l'étape de production de froid comprend :
 - une phase A1 au cours de laquelle le réacteur siège du phénomène HT (désigné ci-après par réacteur HT) et le réacteur siège du phénomène BT (désigné ci-après par
 - 25 réacteur BT) sont mis en communication ;
 - une phase A2 au cours de laquelle les réacteurs HT et BT sont isolés l'un de l'autre et le réacteur HT est chauffé ;
- l'étape de régénération comprend :
 - 30 • une phase C au cours de laquelle le réacteur HT est chauffé et en communication permanente avec un condenseur ;
 - une phase D consistant à transférer le fluide G sous forme liquide du condenseur vers le réacteur BT ;
 - 35 ◦ une phase E consistant à refroidir le réacteur HT pour l'amener dans les conditions initiales.

Lors de la mise en œuvre du procédé de l'invention, il est indispensable que le réacteur siège du phénomène renver-

sable HT soit en communication avec le condenseur pendant l'étape de régénération. Durant l'étape de production de froid, ledit réacteur HT et le condenseur peuvent être en communication ou non. La mise en communication permanente permet d'éviter les interventions qui seraient nécessaires pour établir la communication après une interruption.

La phase A1 est une phase de production active de froid : la mise en communication des réacteurs HT et BT provoque la production spontanée de gaz G dans le réacteur BT. Ce phénomène étant endothermique, il génère du froid. La phase A2 est une phase de production passive de froid : bien qu'il n'y ait plus de libération de gaz dans le réacteur BT parce que les réacteurs BT et HT sont isolés l'un de l'autre, il se produit du froid du fait que la masse thermique du réacteur BT absorbe à son tour de la chaleur. Parallèlement, le chauffage du réacteur HT permet de le mettre dans les conditions de régénération, ce qui libère sous forme de gaz le fluide G qui a été absorbé par le sorbant du réacteur HT durant la phase précédente de production de froid. Lors de l'étape C, la libération sous forme de gaz du fluide G à partir du réacteur HT continue, et le gaz est transféré vers le condenseur dans lequel il se condense spontanément, la chaleur de condensation étant évacuée par des moyens dont le condenseur est muni. Le passage dans un condenseur du fluide G libéré sous forme de gaz lors de l'étape C permet, lors de l'étape D, d'introduire dans le réacteur BT le fluide frigorigène G refroidi et sous forme liquide, ce qui limite l'augmentation de la température dans le réacteur BT, et accélère le démarrage de l'étape endothermique (productrice de froid utile) lors du cycle suivant dans ledit réacteur BT. Les cycles de fonctionnement du dispositif sont ainsi très courts.

La durée de l'étape D est très courte, typiquement inférieure à 1 minute. L'étape D peut être effectuée pendant le déroulement de l'étape C.

Lorsque le procédé vise à fabriquer des glaçons, les glaçons se forment sur un support situé à l'intérieur du réacteur BT. Le procédé peut alors comprendre une phase

intermédiaire B entre la phase A2 de production passive de froid et la phase C de l'étape de régénération, en vue de décoller les glaçons du support sur lequel ils se forment. Cette étape intermédiaire B peut consister à mettre en communication le condenseur et le réacteur BT pendant une durée
5 très courte (typiquement inférieure à 1 minute), pour amener à proximité du support sur lequel se forment les glaçons, une partie du gaz chaud libéré par l'étape endothermique du réacteur HT. Elle peut en outre être effectuée par d'autres
10 moyens, notamment par des résistances électriques intégrées ou rapportées dans la paroi du réacteur BT ou placés dans le réacteur BT à proximité du support des glaçons.

Dans un mode de réalisation particulier, au cours de l'étape A1, on évacue la chaleur formée par l'étape exothermique dans le réacteur HT, afin de maintenir la température
15 dans ledit réacteur à une valeur inférieure à sa température d'équilibre. Il en résulte un fonctionnement plus rapide du dispositif avec un meilleur rendement.

Le procédé selon la présente invention peut être mis en œuvre dans un dispositif tel que représenté sur la figure 1. Ledit dispositif comprend deux réacteurs (1) et (2) et un condenseur (4) muni de moyens (8) par évacuer la chaleur. Le réacteur (2) (siège du phénomène BT) est relié au condenseur (4) par une conduite (10) munie d'une vanne (5), et le
20 condenseur (4) est relié au réacteur (1) (siège du phénomène HT) par une conduite (9). Le réacteur (1) est muni de moyens de chauffage (6) et de moyens (7) pour évacuer la chaleur, et il contient un sorbant liquide ou solide capable de former un phénomène renversable avec un fluide frigorigène G.
25 Le réacteur (2) comprend des moyens (11) qui permettent de l'isoler thermiquement du milieu ambiant, et il contient la forme liquide du fluide frigorigène G ou un sorbant liquide capable d'absorber le fluide frigorigène G. Il est particulièrement avantageux d'utiliser un évaporateur comme réac-
30 teur (2). Lors de la phase A1 de l'étape de production de froid, le fluide G libéré sous forme de gaz par le réacteur (2) circule vers le réacteur (1) à travers la conduite 10, le condenseur (4) inactivé et la conduite (9). Dans ce mode

de réalisation, le condenseur (4) est en connexion permanente avec le réacteur (1), tandis que le réacteur (2) n'est en connexion avec le réacteur (1) que durant les phases A1, B et D. Lorsque le dispositif est destiné à la production de glaçons, un bac à glaçons (3) est placé dans le réacteur (2), de telle sorte qu'au moins une partie du bac soit en contact avec le fluide frigorigène.

Dans un autre mode de réalisation, représenté sur la figure 2, le dispositif comprend en outre une conduite (12) munie d'une vanne (13) reliant directement les réacteurs (1) et (2).

Dans un dispositif selon l'invention, lors de l'étape de production de froid correspondant à la phase exothermique du phénomène HT, il est particulièrement avantageux de maintenir, dans le réacteur (1), la température à un niveau inférieur à la température d'équilibre, afin d'améliorer le rendement et la vitesse de la réaction. Ce but peut être atteint en utilisant un réacteur (1) muni de moyens pour évacuer ou absorber la chaleur lors de cette étape exothermique. Le but peut en outre être atteint en utilisant un réacteur (1) siège d'un phénomène renversable entre un solide actif et le fluide G, ledit solide actif étant mélangé à un matériau poreux ayant une grande diffusivité thermique. Le matériau poreux est avantageusement du graphite naturel expansé et recomprimé. Le solide actif peut être du charbon actif lorsque le fluide frigorigène est le méthanol ou l'ammoniac. Le solide actif peut également être choisi parmi les sels réactifs tels que les halogénures de métaux alcalino-terreux (par exemple des chlorures tels que $MnCl_2$, $SrCl_2$, $NiCl_2$, des bromures tels que $CaBr_2$, $SrBr_2$, des sulfates tels que $CuSO_4$) destinés à réagir de manière renversable avec un gaz actif, par exemple l'ammoniac ou ses dérivés tels que la monométhylamine et la diméthylamine.

La mise en œuvre du procédé de l'invention à l'aide d'un dispositif conforme à la figure 1 est décrite en détail ci-après, pour un dispositif dans lequel le réacteur (2) est un évaporateur, le fluide frigorigène est désigné par G, le réacteur (1) contient un solide actif S. L'évaporateur com-

prend un bac à glaçons intégré (3) contenant un liquide à congeler. L'état du dispositif lors des différentes étapes est représenté par des diagrammes de Clausius - Clapeyron (figures 3 à 8) sur lesquels P représente la pression et T la température, les courbes L/G représentent les courbes d'équilibre du changement d'état liquide-gaz dans l'évaporateur, et les courbes S/G représentent les courbes d'équilibre du phénomène de sorption dans le réacteur (1). T_{AM} désigne la température ambiante, T_{EV} désigne la température dans l'évaporateur, T_{RE} désigne la température dans le réacteur (1), T_{EQ} désigne la température d'équilibre du phénomène de sorption dans le réacteur (1), P_{EV} désigne la pression dans l'évaporateur, P_{RE} désigne la pression dans le réacteur (1), T_{REG} désigne la température de régénération. Les mentions VF et VO signifient respectivement que la vanne (5) placée entre l'évaporateur et le condenseur est fermée ou ouverte.

L'état initial du premier cycle de fonctionnement du dispositif est représenté sur la figure 3. A cet instant, l'évaporateur est rempli de fluide frigorigène G sous forme liquide tandis que le solide actif S contenu dans le réacteur (1) a une composition pauvre en fluide G. L'évaporateur et le réacteur (1) sont à la température ambiante T_{AM} et à leur pression d'équilibre respective : l'évaporateur est à haute pression P_{EV} tandis que le réacteur est à basse pression P_{RE} . Le condenseur, qui ne contient pas de liquide, est à la température ambiante et à la pression du réacteur. La vanne (5) est fermée.

L'étape A1, correspondant à la production active instantanée de froid, est représentée sur la figure 4 : l'évaporateur et le réacteur (1) sont mis en communication via le condenseur qui reste inactif et qui constitue ainsi une simple tubulure de passage pour le gaz de l'évaporateur vers le réacteur (1). Le fluide frigorigène contenu sous forme liquide dans l'évaporateur s'évapore et provoque une baisse brutale de la température de l'évaporateur, ce qui permet la congélation rapide de l'eau contenue dans le bac pour former des glaçons. Le fluide libéré sous forme de gaz par l'évaporation est absorbé par le solide actif du réacteur (1), ce

qui provoque une montée en température du réacteur du fait de la sorption exothermique. A cause du passage de gaz froid, la température de la paroi du condenseur diminue, ce qui favorisera ultérieurement la condensation du gaz lors de la phase de régénération du réacteur. Dans un premier temps, l'énergie produite par la réaction dans le réacteur (1) est absorbée par la masse thermique du réacteur, ce qui a pour effet d'augmenter la température du contenu du réacteur (1) qui se rapproche de son équilibre thermodynamique, induisant une baisse de la production frigorifique. Lorsque le réacteur comprend des moyens (7) pour évacuer la chaleur, cet échangeur de chaleur permet d'évacuer la partie de l'énergie produite par la réaction de synthèse qui n'est pas absorbée par la masse thermique du contenu du réacteur (1) et de refroidir le réacteur afin de maintenir le solide réactif dans les conditions de synthèse, ($T_{RE} < T_{EQ}$), ce qui limite la baisse de la production frigorifique. La production d'une puissance frigorifique instantanée est importante initialement à cause de l'écart de température ($T_{EQ} - T_{AM}$) important observé initialement dans le réacteur (1).

Pour la phase A2 : la vanne (5) est fermée. Le réacteur (1) est isolé de l'évaporateur, mais reste en communication avec le condenseur. Le réacteur (1) est alors chauffé. Ce chauffage permet au réacteur (1) de se déplacer le long de son équilibre thermodynamique, provoquant simultanément une montée en température et en pression du réacteur (1) et du condenseur (4) inactif. Dans l'évaporateur, le fluide frigorigène ne s'évapore plus du fait que la vanne (5) est fermée. La production de froid continue cependant de manière passive parce que la masse thermique de l'évaporateur absorbe à son tour la chaleur nécessaire à la poursuite de la congélation de l'eau du bac à glaçons. L'état du dispositif durant cette phase A2 est représenté sur la figure 5.

Pour la phase B : la mise en communication sur un court instant (par exemple quelques dizaines de secondes) du réacteur (1) placé dans les conditions de régénération à haute pression avec l'évaporateur maintenu à basse pression par sa masse thermique permet la désorption rapide du gaz du

réacteur (1). L'évaporateur, recevant du gaz chaud provenant du réacteur (1), joue alors le rôle d'un condenseur pendant un court instant. Cette phase permet de décoller les glaçons de la paroi du bac à glaçons, lorsque le gaz chaud arrive dans la zone appropriée de la surface du bac à glaçons. En outre, l'écart de température ($T_{RE}-T_{EQ}$) initialement observé dans le réacteur du fait de la différence de pression permet une désorption rapide du gaz réactif accélérant ainsi la phase de régénération. L'état du dispositif dans cette phase est représenté sur la figure 6.

La phase C est la phase de régénération rapide du dispositif. Dès que les glaçons ont été décollés (leur évacuation pouvant s'effectuer ultérieurement), la vanne (5) est fermée à nouveau. On maintient le chauffage du réacteur (1) qui continue la désorption du gaz, ledit gaz étant transféré vers le condenseur refroidi par les moyens (8), dans lequel il se condense. Le gaz condensé est accumulé progressivement sous forme liquide dans le bas du condenseur. L'état du dispositif est représenté sur la figure 6.

La phase D commence dès que la régénération est terminée. Le réacteur (1) est refroidi et on ouvre la vanne (5) pendant un court instant (typiquement quelques dizaines de secondes). La haute pression régnant dans le condenseur permet de propulser le gaz condensé contenu dans le condenseur vers l'évaporateur qui se remplit ainsi de liquide. L'évaporateur reste à une température plus faible que s'il avait servi de condenseur, ce qui réduit la durée du cycle et améliore l'efficacité du système de production de froid par le fait que l'on diminue la quantité de froid consommée par la descente en température de l'évaporateur. Ensuite, la vanne est refermée et on continue de refroidir le réacteur (1) isolé, ce qui provoque une baisse de température et de pression. Le dispositif se met ainsi dans les conditions initiales de la phase de stockage de la production de froid du début du second cycle de fonctionnement. L'état du dispositif pendant cette phase est représenté sur la figure 8.

Lorsque le procédé est mis en œuvre dans un dispositif tel que représenté sur la figure 2, qui comprend une condui-

te (12) munie d'une vanne (13) reliant directement le réacteur (1) et l'évaporateur, le dispositif fonctionne d'une manière similaire. A l'état initial du premier cycle de fonctionnement, les vannes (5) et (13) sont fermées. Au cours de la phase A1, la vanne (13) est ouverte pour mettre en communication directe le réacteur (1) et l'évaporateur, la vanne (5) pouvant être ouverte ou fermée. Au cours des phases A2 et C, les deux vannes sont fermées. Au cours de l'étape B, au moins l'une des vannes (13) et (5) est ouverte. Au cours de l'étape D, la vanne (13) est fermée et la vanne (5) est ouverte. A la fin de l'étape D, on ferme les deux vannes.

Lorsque le but du procédé est de produire des glaçons, le réacteur (2) est avantageusement un évaporateur comprenant un bac à glaçons (3). L'évaporateur est destiné à accueillir le fluide frigorigène sous forme liquide qui, en s'évaporant, permet la production du froid. Il est isolé thermiquement de l'environnement, ce qui permet de réduire les pertes frigorifiques vers le milieu ambiant. Dans un mode de réalisation préféré, le bac à glaçons fait partie intégrante de l'évaporateur. Dans un autre mode de réalisation, le bac à glaçons est simplement fixé ou posé sur une paroi de l'évaporateur qui est en contact avec le fluide frigorigène en ébullition, soit directement, soit par l'intermédiaire d'ailettes.

La paroi du bac à glaçon doit être constituée par un matériau qui a une diffusivité thermique élevée (c'est-à-dire une faible capacité thermique qui permet une descente rapide de la température de la paroi et une forte conductivité thermique qui favorise une formation rapide des glaçons), qui est compatible avec le fluide frigorigène, et qui a une bonne résistance à la pression. Les matériaux à base d'aluminium (par exemple l'aluminium 5086 ou 5083) et les aciers répondent à ces critères lorsque le fluide frigorigène est l'ammoniac.

Un évaporateur comprenant un bac à glaçons intégré peut être constitué par deux profilés creux qui ont des concavités différentes et qui sont assemblés le long de

leurs bords longitudinaux, le profilé ayant la plus petite concavité étant placé au-dessus du profilé ayant la plus grande concavité, les parties concaves respectives étant orientées vers le haut. Les concavités peuvent être formées
5 par exemple par des portions d'arcs circulaires ou elliptiques de diamètres différents, les profilés étant alors des portions de tubes de section cylindrique ou elliptique tronqués longitudinalement.

Les profilés peuvent être en contact sur leur
10 génératrice inférieure. Le profilé supérieur constitue le bac à glaçons et le profilé inférieur constitue le réservoir de fluide frigorigène. Cette géométrie permet un contact direct entre le fluide frigorigène en ébullition et la paroi inférieure du bac à glaçons.

15 Il est préférable que le bac à glaçons soit compartimenté par des cloisons qui permettent l'obtention de glaçons séparés ayant la forme souhaitée. Lesdites cloisons ont en outre pour effet d'augmenter la rigidité de l'ensemble et d'intensifier les transferts thermiques pour favoriser la
20 formation rapide de glaçons.

Afin d'éviter une remontée trop importante en température de l'évaporateur lors des phases de non production active de froid, la capacité thermique peut être améliorée davantage par utilisation de cloisons creuses qui contiennent un matériau à changement de phase, ou par utilisation
25 d'un profilé inférieur muni d'alvéoles remplies de matériau à changement de phase.

Les cloisons comportent de préférence des encoches qui facilitent le remplissage homogène du bac en eau et la séparation des glaçons les uns des autres lors de la phase
30 d'évacuation.

Des ailettes peuvent être placées dans l'espace entre les deux profilés pour améliorer la diffusivité thermique. Elles peuvent être creuses et contenir un matériau à
35 changement de phase.

Un mode de réalisation d'un évaporateur dans lequel les profilés ont une concavité cylindrique et les sections respectives des profilés sont telles que la distance entre

les bords longitudinaux de l'un des profilés est identique à la distance entre les bords longitudinaux de l'autre profilé, les deux profilés étant assemblés le long de leurs bords longitudinaux, est représenté sur les figures 9 et 10. La figure 9 représente une vue en section. La figure 10 est une vue en coupe longitudinale. L'évaporateur est constitué par un profilé inférieur (14) qui est fermé à ses deux extrémités et qui comporte à sa partie supérieure une rainure longitudinale formée par le profilé supérieur (18) ayant le plus petit diamètre. Ledit profilé supérieur forme le bac à glaçon (3) pouvant contenir plusieurs glaçons séparés par des cloisons (17) dont le matériau est choisi de préférence à améliorer la diffusion de froid vers les glaçons. Des ailettes (15), qui peuvent être creuses et contenir un matériau à changement de phase, sont placées à l'intérieur de l'évaporateur, soit dans le sens longitudinal comme représenté sur la figure 9, soit dans le sens transversal (non représenté). Un tube (16) relié à la conduite permettant le transfert du gaz G entre l'évaporateur et le réacteur (1) pénètre dans l'enceinte cylindrique de l'évaporateur par un alésage réalisé dans l'une des extrémités du cylindre, et il est placé directement sous la paroi du bac à glaçons (3). Le fluide frigorigène G est représenté sous forme d'un liquide en ébullition dans le fond de l'évaporateur.

Un mode de réalisation dans lequel les profilés ont une concavité cylindrique et sont tels que la distance entre les bords longitudinaux du profilé de plus grand diamètre est supérieure à la distance entre les bords longitudinaux de l'autre profilé, le fond du profilé de plus petit diamètre étant placé au-dessus du fond du profilé de plus grand diamètre, est illustré par les figures 11a et 11b. La figure 11a est une vue schématique en perspective par transparence. La figure 11b est une vue schématique en section. Les fonds des profilé inférieur (14) et supérieur (18) ne sont pas en contact, et leurs bords longitudinaux respectifs sont reliés par les segments longitudinaux (19) et (19'). Des cloisons (17) comportant une encoche (20) divisent le bac à glaçons

formé par la partie concave du profilé (18) en compartiments.

Un mode de réalisation dans lequel les sections respectives des profilés sont telles que la distance entre
5 les bords longitudinaux du profilé de plus grand diamètre est supérieure à la distance entre les bords longitudinaux de l'autre profilé, le fond du profilé de plus petit diamètre étant en contact avec le fond du profilé de plus grand diamètre est illustré par les figures 12a et 12b. La
10 figure 12a est une vue schématique par transparence en perspective. La figure 12b est une vue schématique en section. Les fonds des profilés inférieur (14) et supérieur (18) sont en contact, et leurs bords longitudinaux respectifs sont reliés par les segments longitudinaux (19)
15 et (19'). Des cloisons (17) comportant une encoche (20) divisent le bac à glaçons formé par la partie concave du profilé (18) en compartiments.

La figure 13 représente une autre forme de réalisation d'un évaporateur, dans lequel le bac à glaçons est constitué
20 d'un simple récipient (100) destiné à accueillir le liquide à congeler. Ce récipient est muni d'un isolant thermique (109) placé en périphérie pour limiter les pertes thermiques avec l'environnement. Il est amovible et s'adapte sur la partie inférieure de l'évaporateur (102) comportant éga-
25 lement un isolant thermique (108). L'évaporateur (102) est muni d'ailettes extérieures 101 qui plongent dans le bac à glaçons et d'ailettes intérieures (103) qui permettent d'intensifier l'ébullition du fluide frigorigène. L'évaporateur est également muni d'une tubulure (104) permettant de
30 le connecter au reste du dispositif.

Revendications

1. Procédé pour la production rapide de froid à une température utile T_U qui met en oeuvre un système thermo-chimique basé sur le couplage de phénomènes physico-chimiques renversables entre un gaz et un sorbant solide ou liquide, lesdits phénomènes étant exothermiques dans un sens et endothermiques dans l'autre sens, désignés par phénomène BT et phénomène HT, lesdits phénomènes étant tels que, à une pression donnée, la température d'équilibre du phénomène BT est inférieure à la température d'équilibre du phénomène HT, ledit procédé consistant à effectuer au moins un cycle constitué par une étape de production de froid et une étape de régénération à partir d'un état initial dans lequel un réacteur siège du phénomène BT et un réacteur siège du phénomène HT sont à la température ambiante et isolés l'un de l'autre, l'étape de production de froid étant constituée par la phase endothermique du phénomène BT qui libère un fluide frigorigène G sous forme de gaz, l'étape de régénération étant constituée par la phase endothermique du phénomène HT qui libère le fluide G sous forme de gaz, ledit procédé étant caractérisé en ce que :

- le phénomène BT est un changement de phase liquide/gaz du fluide G ou une absorption du fluide G par un sorbant liquide ;
- le phénomène HT est une sorption du fluide G par un sorbant liquide ou solide ;
- la phase endothermique du phénomène BT est effectuée dans un réacteur isolé thermiquement de l'environnement ambiant ;
- la phase exothermique du phénomène BT est effectuée dans un condenseur en communication permanente avec le réacteur siège du phénomène HT, le fluide G condensé étant ensuite transféré dans le réacteur siège de la phase endothermique du phénomène BT.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que :

- l'étape de production de froid comprend :

- une phase A1 au cours de laquelle le réacteur siège du phénomène HT (désigné ci-après par réacteur HT) et le réacteur siège du phénomène BT (désigné ci-après par réacteur BT) sont mis en communication ;
 - 5 ◦ une phase A2 au cours de laquelle les réacteurs HT et BT sont isolés l'un de l'autre et le réacteur HT est chauffé ;
 - l'étape de régénération comprend :
 - une phase C au cours de laquelle le réacteur HT est
10 chauffé et en communication permanente avec un condenseur ;
 - une phase D consistant à transférer le fluide G sous forme liquide du condenseur vers le réacteur BT ;
 - une phase E consistant à refroidir le réacteur HT pour
15 l'amener dans les conditions initiales.
3. Procédé selon la revendication 2, mis en œuvre pour la production de glaçons, caractérisé en ce qu'il comprend, entre la phase A2 de production passive de froid et la phase C de l'étape de régénération, une phase inter-
20 médiaire B pour décoller les glaçons.
4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que la phase B consiste à mettre en communication le condenseur et le réacteur BT pendant une courte durée, pour amener à proximité du support sur lequel se forment les
25 glaçons, une partie du gaz chaud libéré par l'étape endothermique du réacteur HT.
5. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que la phase B est mise en œuvre à l'aide de résistances électriques intégrées ou rapportées dans la paroi du
30 réacteur BT ou dans le réacteur BT à proximité du support des glaçons.
6. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que, au cours de l'étape A1, on évacue la chaleur formée par l'étape exothermique dans le réacteur HT.
- 35 7. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que l'étape D est effectuée pendant le déroulement de l'étape C.

8. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le réacteur siège du phénomène HT et le condenseur sont en communication de manière permanente.

9. Dispositif pour la mise en œuvre du procédé selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que :

- il comprend deux réacteurs (1) et (2) et un condenseur (4) muni de moyens (8) par évacuer la chaleur ;
- Le réacteur (2) est relié au condenseur (4) par une conduite (10) munie d'une vanne (5) ;
- 10 - le condenseur (4) est relié au réacteur (1) par une conduite (9) ;
- le réacteur (1) est muni de moyens de chauffage (6) et de moyens (7) pour évacuer la chaleur, et il contient un sorbant liquide ou solide capable de réaliser une sorption renversable d'un fluide frigorigène G ;
- 15 - le réacteur (2) comprend des moyens (11) qui permettent de l'isoler thermiquement du milieu ambiant, et il contient la forme liquide du fluide frigorigène G ou un sorbant liquide capable d'absorber le fluide frigorigène G.

20 10. Dispositif selon la revendication 9, caractérisé en ce qu'il comprend en outre une conduite (12) munie d'une vanne (13) reliant directement les réacteurs (1) et (2)

11. Dispositif selon l'une des revendications 9 ou 10, caractérisé en ce que le réacteur (2) est un évaporateur.

25 12. Dispositif selon l'une des revendications 9 à 11, caractérisé en ce que le réacteur (2) est un évaporateur muni d'un bac à glaçons (3).

30 13. Dispositif selon la revendication 12, caractérisé en ce que le bac à glaçons fait partie intégrante de l'évaporateur.

14. Dispositif selon la revendication 12, caractérisé en ce que le bac à glaçons est fixé ou posé sur une paroi de l'évaporateur qui est en contact avec le fluide frigorigène en ébullition, directement ou par l'intermédiaire d'ailettes.

35

15. Dispositif selon la revendication 13, caractérisé en ce que l'évaporateur est constitué par deux profilés creux qui ont des concavités différentes et qui sont

assemblés le long de leurs bords longitudinaux, le profilé ayant la plus petite concavité étant placé au-dessus du profilé ayant la plus grande concavité, les parties concaves respectives étant orientées vers le haut, le profilé ayant la plus petite concavité formant le bac à glaçons, le
5 profilé ayant la plus grande concavité formant le réservoir pour le fluide frigorigène.

16. Dispositif selon la revendication 15, caractérisé en ce que les concavités sont formées par des portions
10 d'arcs circulaires ou elliptiques de diamètres différents, les profilés étant des portions de tubes de section cylindriques ou elliptique tronqués longitudinalement.

17. Dispositif selon la revendication 15, caractérisé en ce que les profilés sont en contact sur leur génératrice
15 inférieure.

18. Dispositif selon l'une des revendications 12 à 17, caractérisé en ce que le bac à glaçons est compartimenté par des cloisons.

19. Dispositif selon la revendication 18, caractérisé en ce que les cloisons sont creuses et contiennent un
20 matériau à changement de phase.

20. Dispositif selon la revendication 15, caractérisé en ce que le profilé inférieur est muni d'alvéolès remplies de matériau à changement de phase.

21. Dispositif selon la revendication 18, caractérisé en ce que les cloisons comportent des encoches.

22. Dispositif selon la revendication 15, caractérisé en ce que des ailettes sont placées dans l'espace entre les deux profilés.

23. Dispositif selon la revendication 22, caractérisé en ce que les ailettes sont creuses et contiennent un
30 matériau à changement de phase.

24. Dispositif selon la revendication 14, caractérisé en ce que :

- 35 - le bac à glaçons est constitué par un récipient (100),
- ledit récipient est muni d'un isolant thermique (109) placé à sa périphérie,

- ledit récipient est amovible et s'adapte sur la partie inférieure de l'évaporateur (102) qui comporte également un isolant thermique (108) ;
- l'évaporateur (102) est muni d'ailettes extérieures 101
5 qui plongent dans le bac à glaçons et d'ailettes intérieures (103) ;
- l'évaporateur est muni d'une tubulure (104) permettant de le connecter au reste du dispositif.

Fig. 1

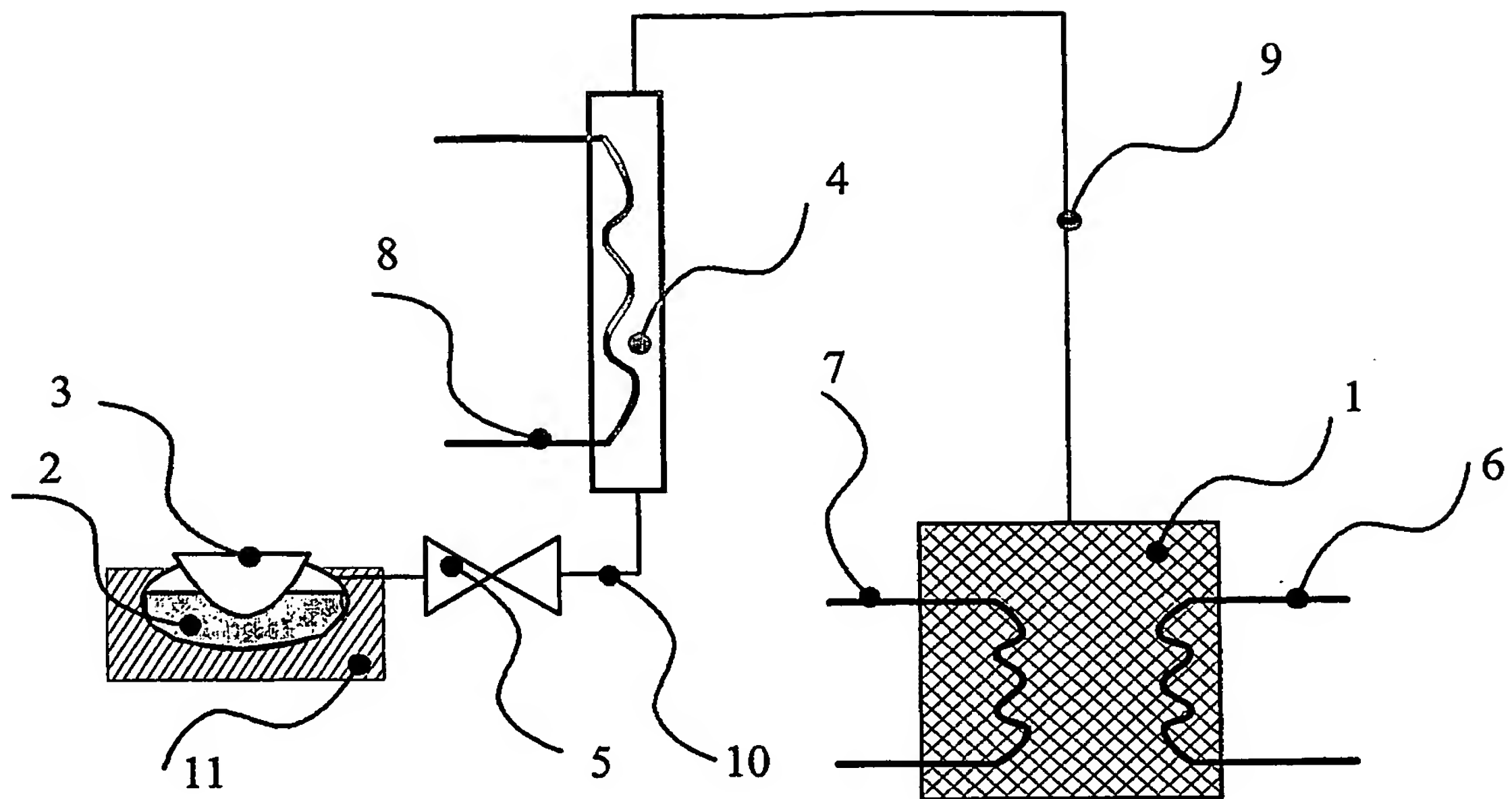
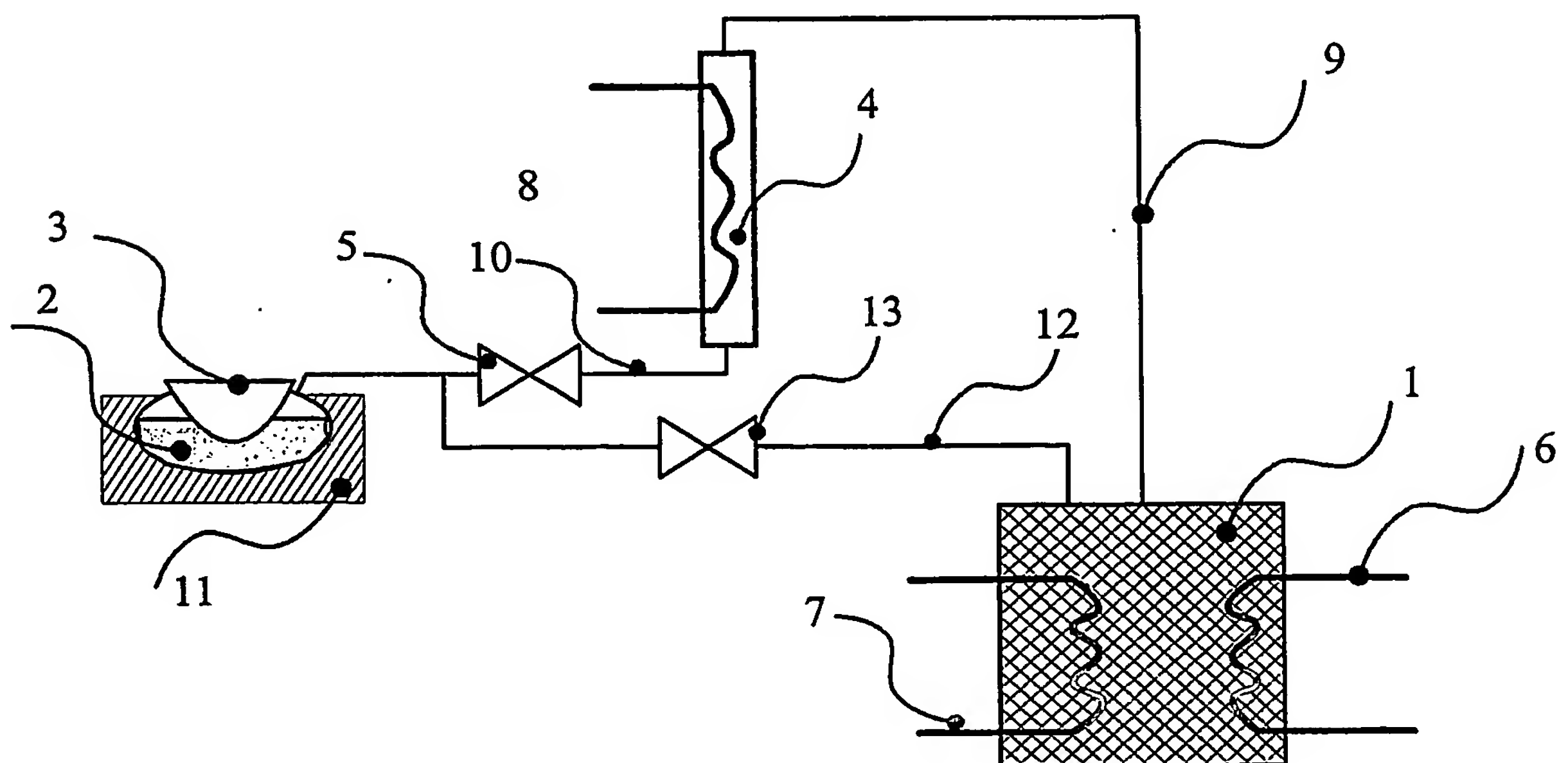


Fig. 2



2 / 7

Fig. 3

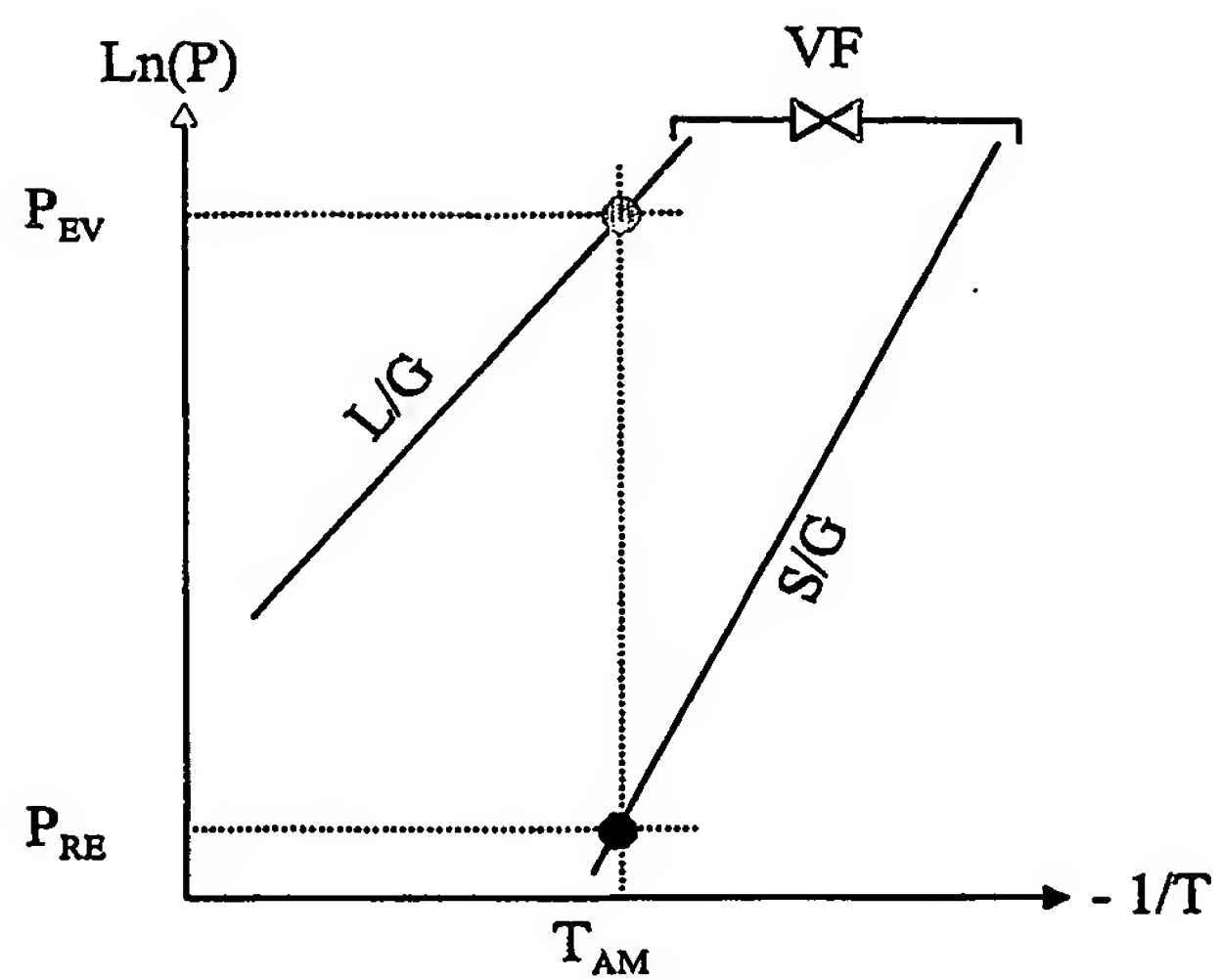


Fig. 4

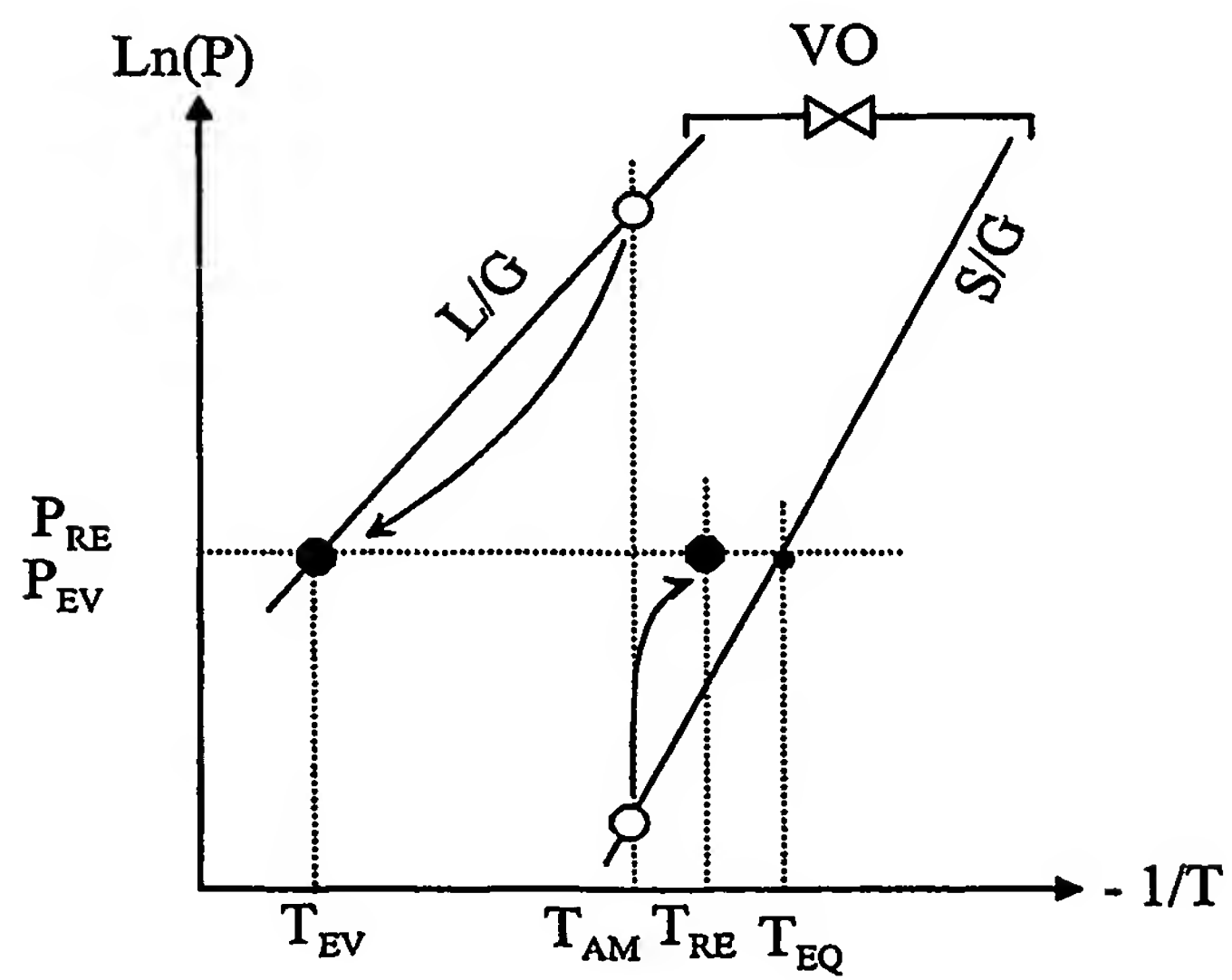


Fig. 5

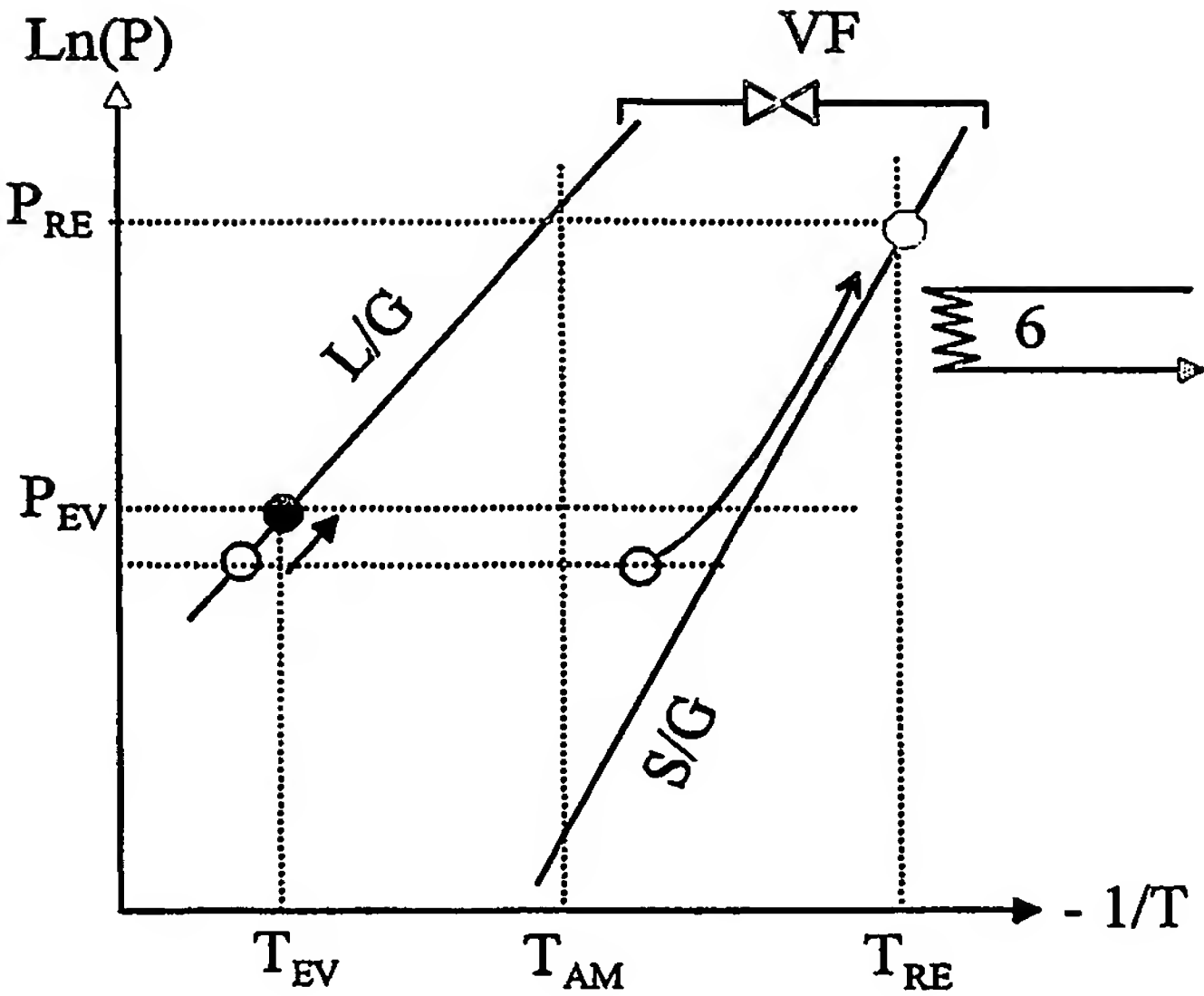
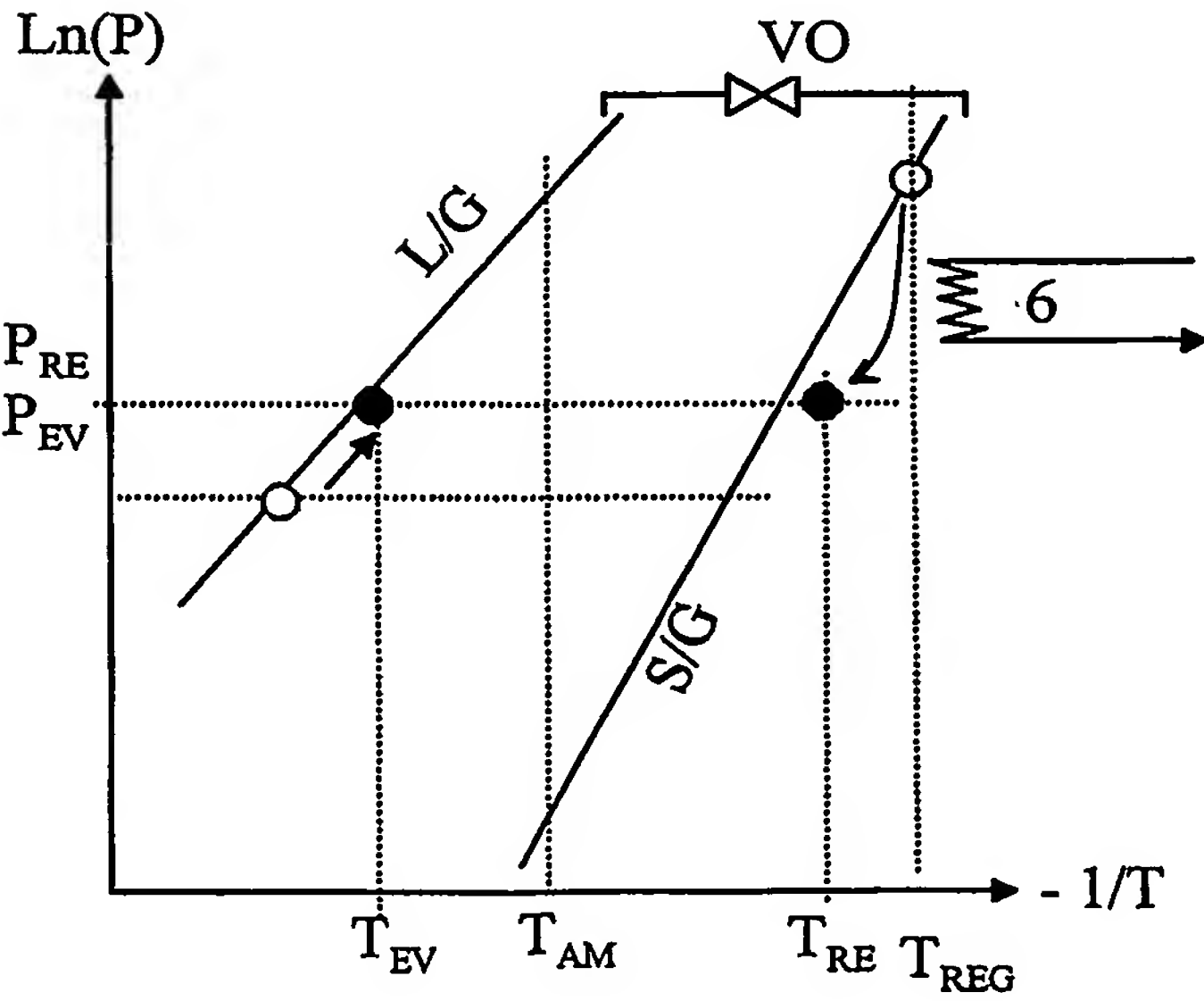


Fig. 6



4 / 7

Fig. 7

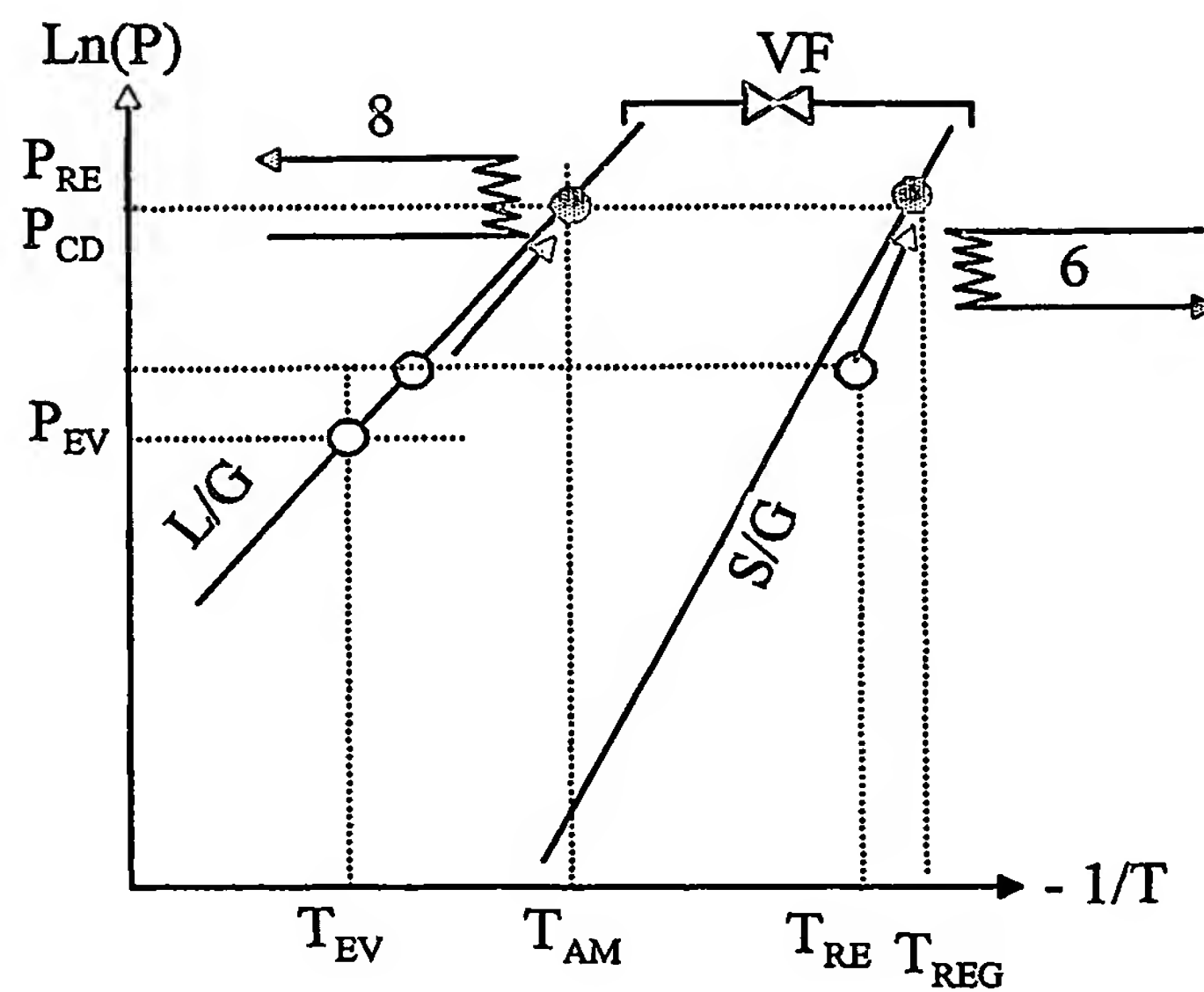


Fig. 8

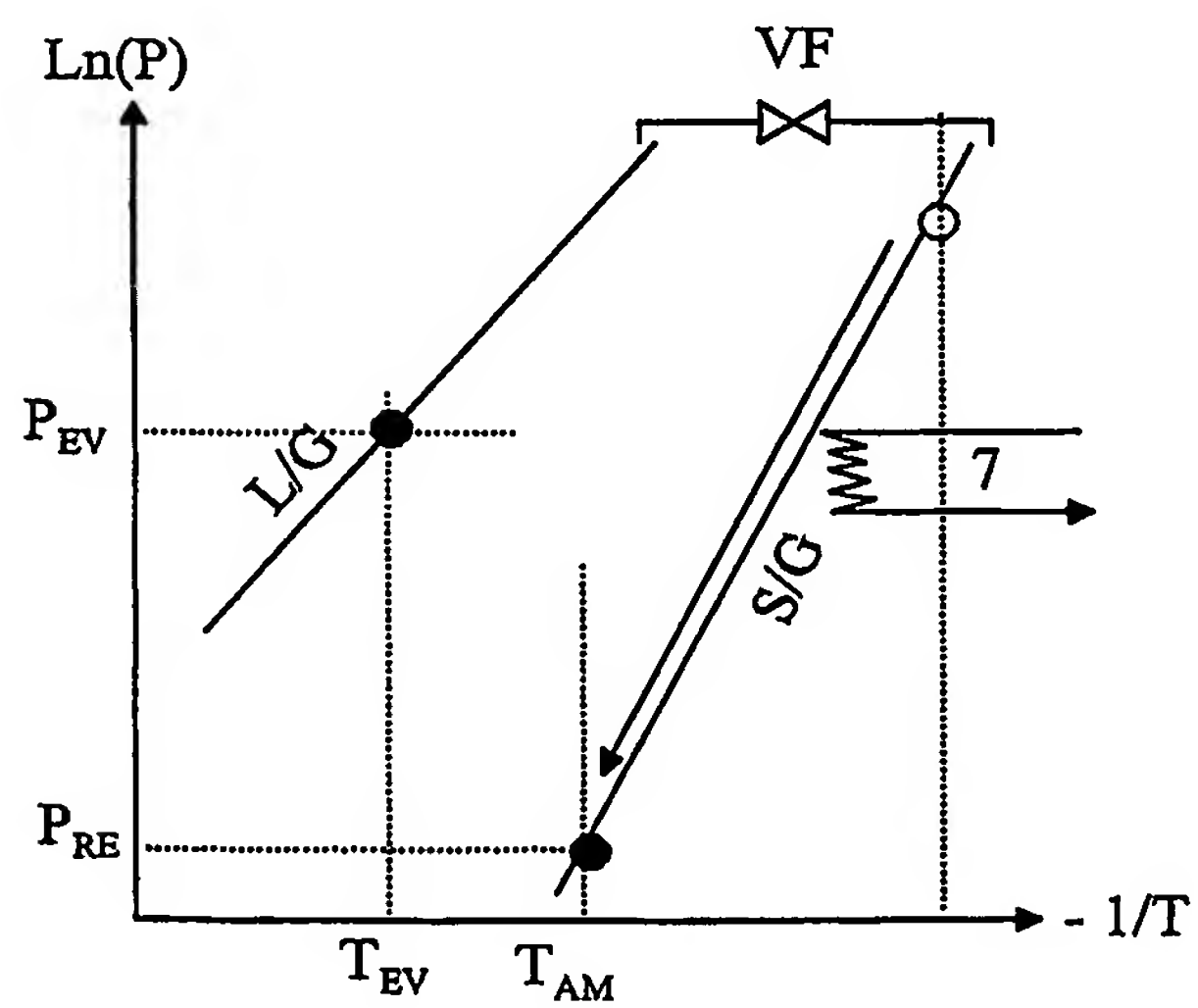


Fig. 9

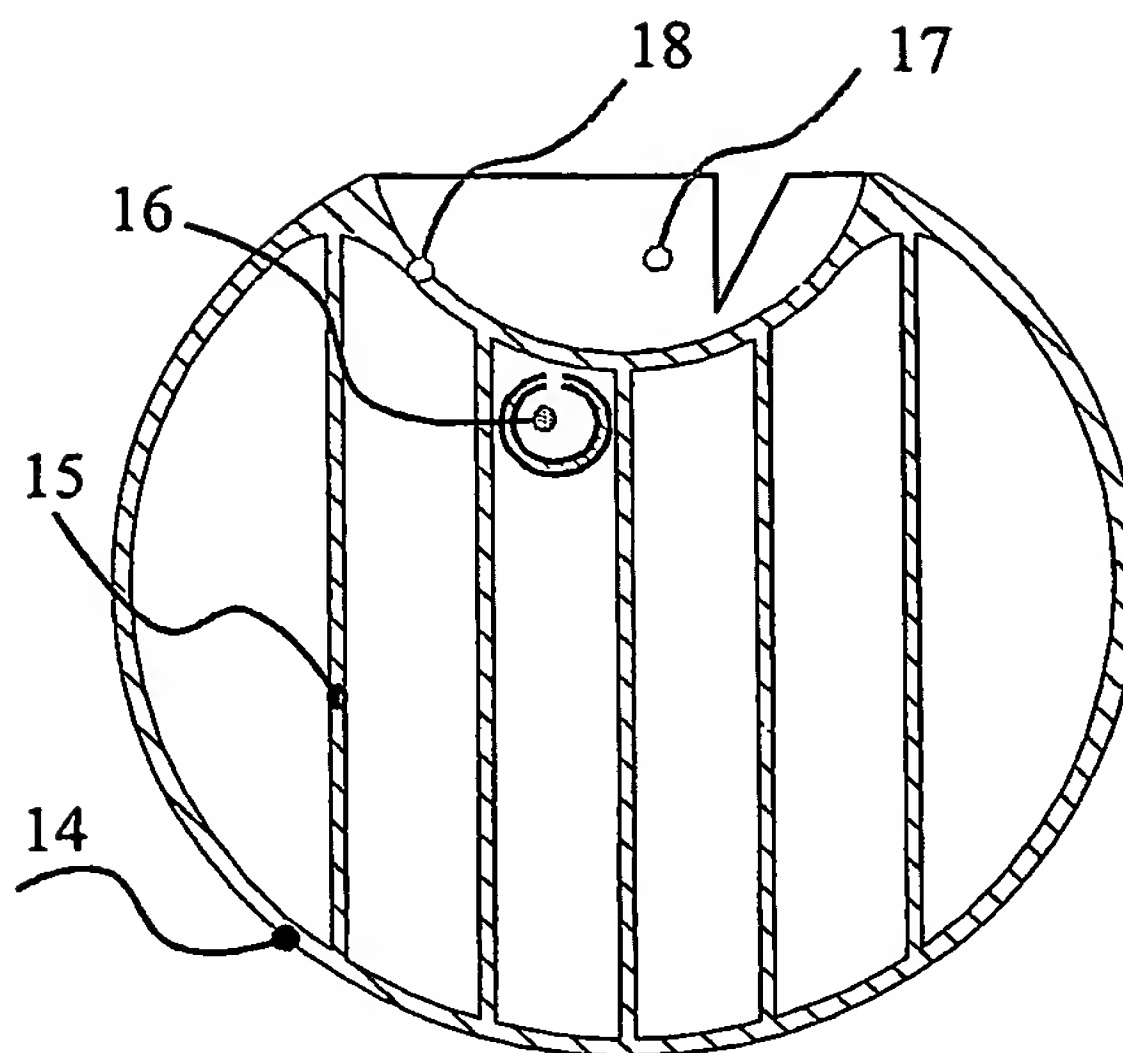


Fig. 10

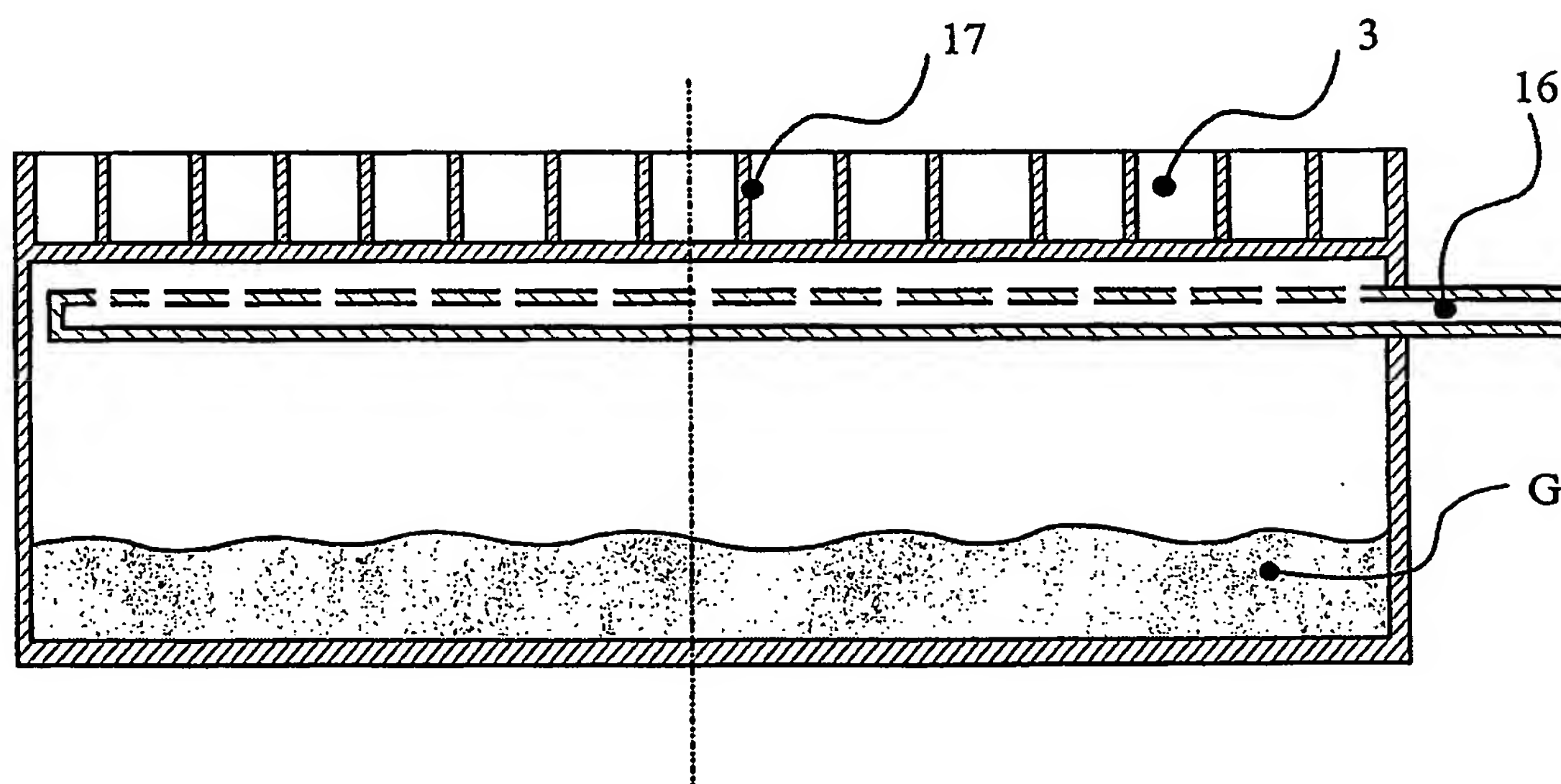


Fig. 11a

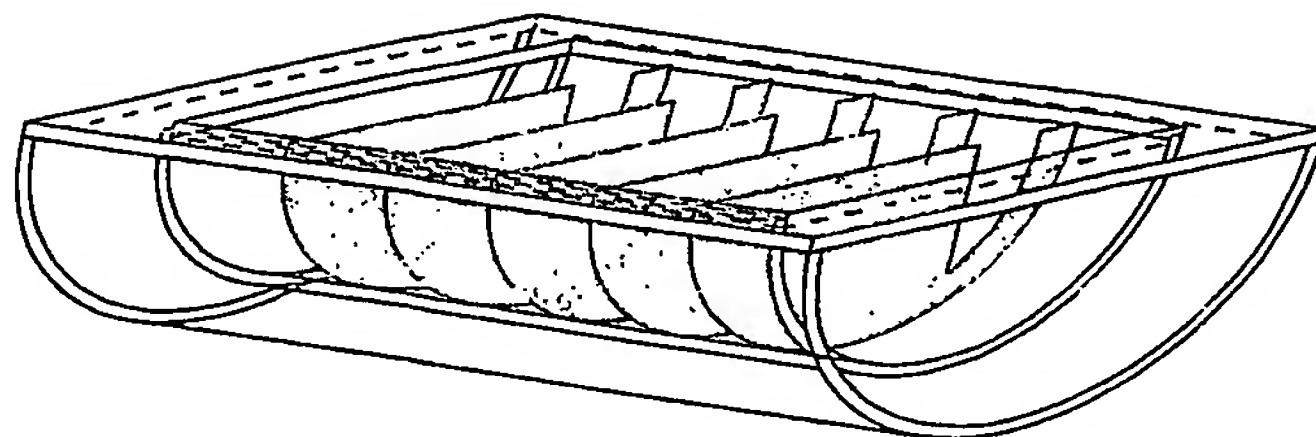


Fig. 11b

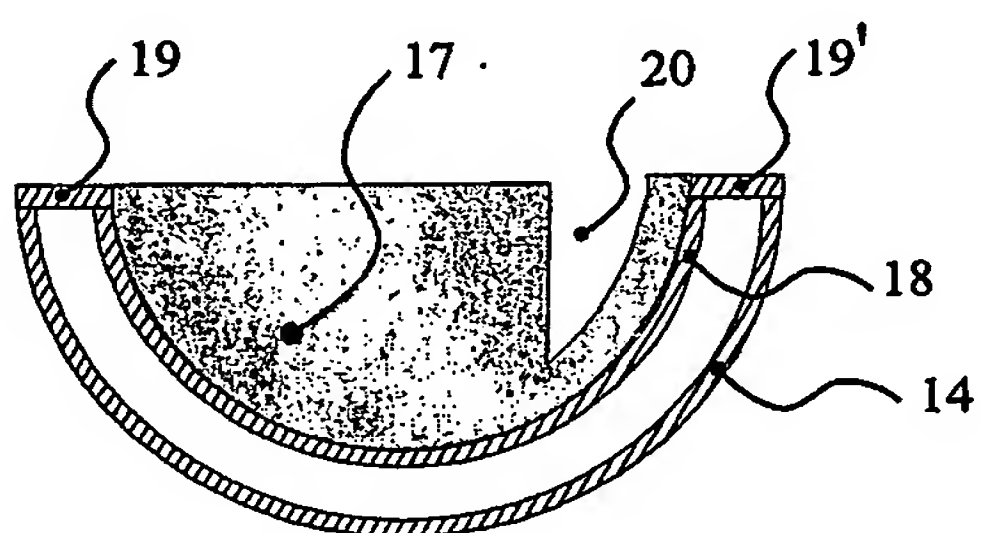


Fig. 12a

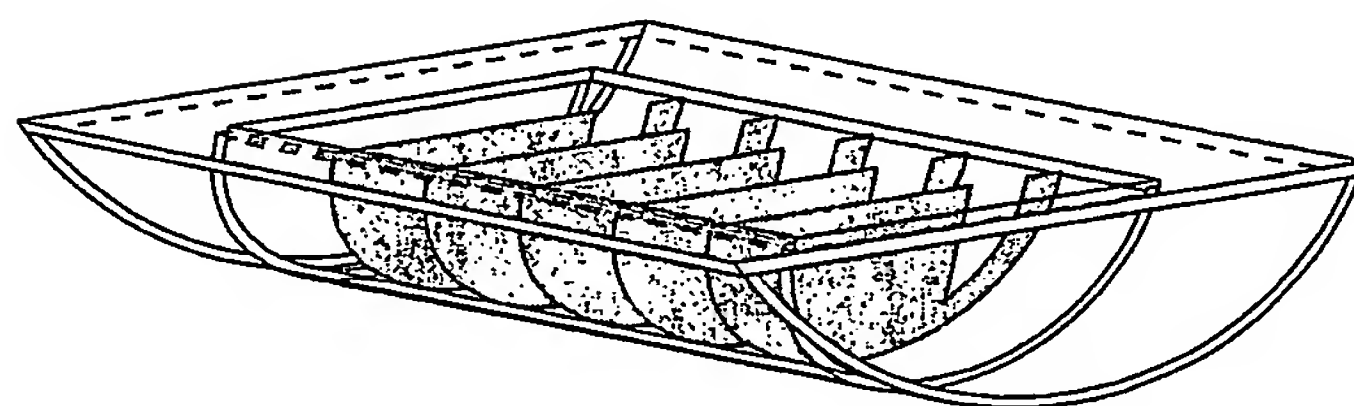


Fig. 12b

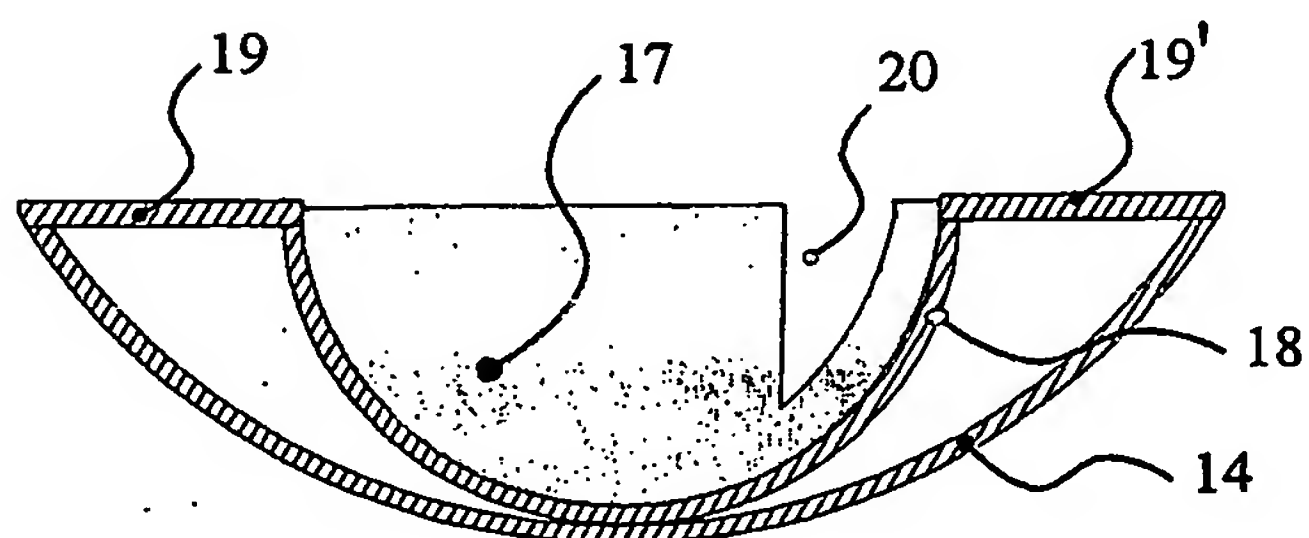
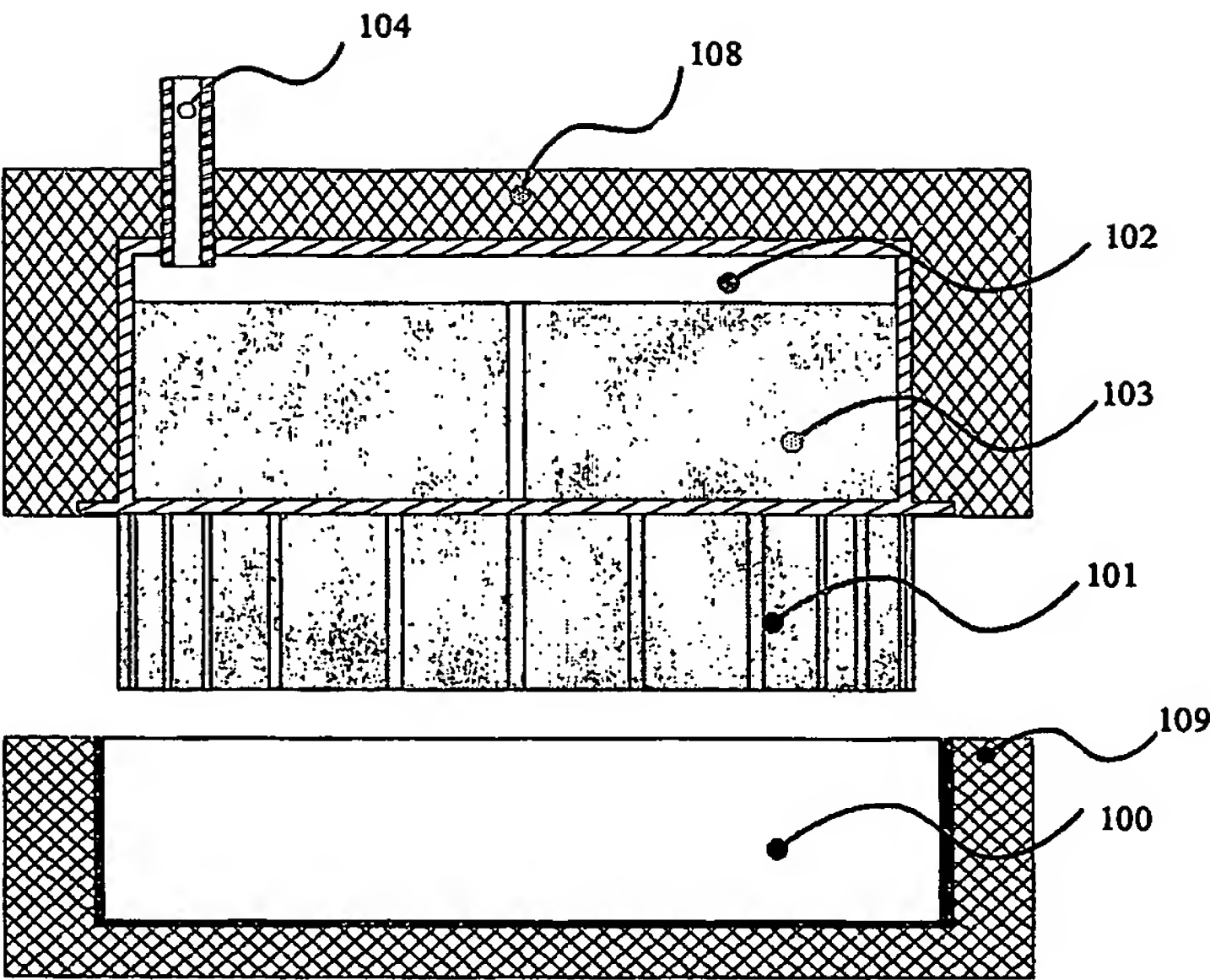


Fig. 13



(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
7 octobre 2004 (07.10.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2004/085933 A3

(51) Classification internationale des brevets⁷ :

F25B 17/04, 17/08

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR2004/000617

(22) Date de dépôt international : 12 mars 2004 (12.03.2004)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

0303306

18 mars 2003 (18.03.2003)

FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE [FR/FR]; 3, rue Michel-Ange, F-75016 PARIS (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : SPINNER, Bernard [FR/FR]; 228, rue Einstein, F-66100 PERPIGNAN (FR). STITOU, Driss [FR/FR]; 4, rue Cabrit, F-66570 ST NAZAIRE (FR). BERTRAND, Olivier [FR/FR]; 8, rue du roc du midi, F-66100 PERPIGNAN (FR).

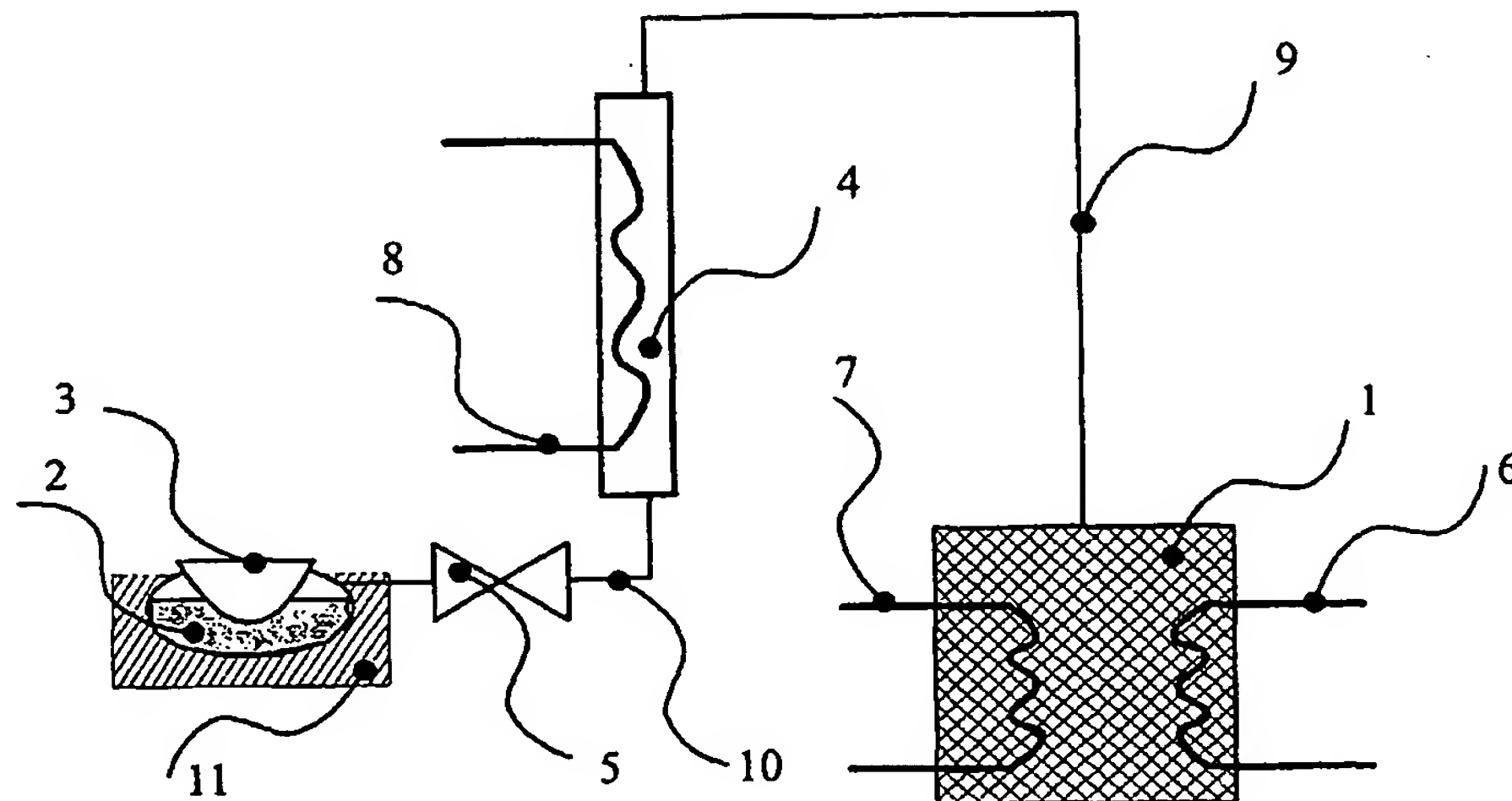
(74) Mandataires : SUEUR, Yvette etc.; 109, boulevard Haussmann, F-75008 Paris (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH,

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: METHOD AND DEVICE FOR RAPID AND HIGH- POWER COLD PRODUCTION

(54) Titre : PROCEDE ET DISPOSITIF POUR LA PRODUCTION DE FROID RAPIDE ET DE FORTE PUISSANCE



(57) Abstract: The invention relates to cold production with the aid of a thermo-chemical system based on the combination of two reversible physico-chemical phenomena between a gas and a solid or liquid sorbent, one being a low-temperature phenomenon (LT phenomenon) and the other being a higher temperature phenomenon (HT phenomenon). The LT phenomenon is embodied in the form of the liquid/gas phase modification of fluid G or in the form of the fluid G absorption by a liquid sorbent. The HT phenomenon is embodied in the form of a reversible sorption of fluid G by a solid or liquid sorbent. The endothermic phase of the LT phenomenon is carried out in a reactor thermally insulated from the environment. The exothermic phase of the LT phenomenon is carried out in a condenser connected to the reactor containing the HT phenomenon, the condensed liquid G, being subsequently transferred to the reactor containing the endothermic phase of the LT phenomenon.

[Suite sur la page suivante]



PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN,
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues

(88) Date de publication du rapport de recherche internationale:

18 novembre 2004

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(57) **Abrégé :** L'invention concerne la production de froid à l'aide d'un système thermochimique basé sur le couplage de deux phénomènes physico-chimiques renversables entre un gaz et un sorbant solide ou liquide, l'un à basse température (phénomène BT), l'autre à température plus élevée (phénomène HT). Le phénomène BT est un changement de phase liquide/gaz du fluide G ou une absorption du fluide G par un sorbant liquide. Le phénomène HT est une sorption renversable du fluide G par un sorbant liquide ou solide. La phase endothermique du phénomène BT est effectuée dans un réacteur isolé thermiquement de l'environnement ambiant. La phase exothermique du phénomène BT est effectuée dans un condenseur en communication avec le réacteur siège du phénomène HT, le fluide G condensé étant ensuite transféré dans le réacteur siège de la phase endothermique du phénomène BT.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
FR2004/000617

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 F25B17/04 F25B17/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 F25B F25C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 1 932 492 A (SMITH HARRY F) 31 October 1933 (1933-10-31) page 1, line 13 - line 50	1,8
Y	page 2, line 46 - page 3, line 23; figure 1	9-24
Y	FR 2 749 377 A (ELF AQUITAINE) 5 December 1997 (1997-12-05) the whole document	9-11
Y	US 5 360 057 A (KIROL LANCE D ET AL) 1 November 1994 (1994-11-01) the whole document	9-11
Y	US 5 924 301 A (COOK RICHARD E) 20 July 1999 (1999-07-20) the whole document	12-24
	--- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

8 September 2004

Date of mailing of the international search report

08/10/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Ritter, C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
FR2004/000617

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 4 944 159 A (CROZAT GEORGES) 31 July 1990 (1990-07-31) the whole document ----	12-24
Y	US 5 941 091 A (BROADBENT JOHN A) 24 August 1999 (1999-08-24) the whole document ----	12-24
A	US 6 305 186 B1 (PY XAVIER ET AL) 23 October 2001 (2001-10-23) the whole document -----	1-24

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

FR2004/000617

Information on patent family members

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 1932492	A	31-10-1933	FR 725959 A GB 381314 A	20-05-1932 06-10-1932
FR 2749377	A	05-12-1997	FR 2749377 A1 AT 215209 T CA 2207668 A1 DE 69711261 D1 DE 69711261 T2 DK 810410 T3 EP 0810410 A1 ES 2172753 T3 JP 10054623 A PT 810410 T US 5857345 A	05-12-1997 15-04-2002 30-11-1997 02-05-2002 19-09-2002 22-07-2002 03-12-1997 01-10-2002 24-02-1998 30-09-2002 12-01-1999
US 5360057	A	01-11-1994	AT 154120 T AU 664190 B2 AU 2268192 A CA 2114521 A1 DE 69220232 D1 DE 69220232 T2 EP 0603199 A1 ES 2103954 T3 HK 1000473 A1 JP 6510595 T JP 3159448 B2 KR 214255 B1 MX 9204174 A1 NZ 243354 A WO 9305349 A1	15-06-1997 09-11-1995 05-04-1993 18-03-1993 10-07-1997 08-01-1998 29-06-1994 01-10-1997 27-03-1998 24-11-1994 23-04-2001 02-08-1999 01-03-1993 27-09-1994 18-03-1993
US 5924301	A	20-07-1999	NONE	
US 4944159	A	31-07-1990	FR 2615602 A1 DE 317597 T1 EP 0317597 A1 WO 8809465 A1 JP 2500384 T	25-11-1988 16-11-1989 31-05-1989 01-12-1988 08-02-1990
US 5941091	A	24-08-1999	NONE	
US 6305186	B1	23-10-2001	FR 2774460 A1 AT 231958 T CA 2318965 A1 DE 69905137 D1 DE 69905137 T2 DK 1053439 T3 EP 1053439 A1 ES 2191411 T3 WO 9940380 A1 JP 2002502950 T PT 1053439 T	06-08-1999 15-02-2003 12-08-1999 06-03-2003 17-07-2003 23-06-2003 22-11-2000 01-09-2003 12-08-1999 29-01-2002 30-06-2003

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No
FR2004/000617

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 F25B17/04 F25B17/08

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 F25B F25C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 1 932 492 A (SMITH HARRY F) 31 octobre 1933 (1933-10-31) page 1, ligne 13 - ligne 50	1,8
Y	page 2, ligne 46 -page 3, ligne 23; figure 1	9-24
Y	FR 2 749 377 A (ELF AQUITAINE) 5 décembre 1997 (1997-12-05) le document en entier	9-11
Y	US 5 360 057 A (KIROL LANCE D ET AL) 1 novembre 1994 (1994-11-01) le document en entier	9-11
Y	US 5 924 301 A (COOK RICHARD E) 20 juillet 1999 (1999-07-20) le document en entier	12-24
	-/--	

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- *G* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

8 septembre 2004

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

08/10/2004

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Ritter, C

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem. Internationale No
FR2004/000617

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	US 4 944 159 A (CROZAT GEORGES) 31 juillet 1990 (1990-07-31) le document en entier ---	12-24
Y	US 5 941 091 A (BROADBENT JOHN A) 24 août 1999 (1999-08-24) le document en entier ---	12-24
A	US 6 305 186 B1 (PY XAVIER ET AL) 23 octobre 2001 (2001-10-23) le document en entier -----	1-24

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Dem... Internationale No

FR2004/000617

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 1932492	A	31-10-1933	FR 725959 A	20-05-1932
			GB 381314 A	06-10-1932
FR 2749377	A	05-12-1997	FR 2749377 A1	05-12-1997
			AT 215209 T	15-04-2002
			CA 2207668 A1	30-11-1997
			DE 69711261 D1	02-05-2002
			DE 69711261 T2	19-09-2002
			DK 810410 T3	22-07-2002
			EP 0810410 A1	03-12-1997
			ES 2172753 T3	01-10-2002
			JP 10054623 A	24-02-1998
			PT 810410 T	30-09-2002
			US 5857345 A	12-01-1999
US 5360057	A	01-11-1994	AT 154120 T	15-06-1997
			AU 664190 B2	09-11-1995
			AU 2268192 A	05-04-1993
			CA 2114521 A1	18-03-1993
			DE 69220232 D1	10-07-1997
			DE 69220232 T2	08-01-1998
			EP 0603199 A1	29-06-1994
			ES 2103954 T3	01-10-1997
			HK 1000473 A1	27-03-1998
			JP 6510595 T	24-11-1994
			JP 3159448 B2	23-04-2001
			KR 214255 B1	02-08-1999
			MX 9204174 A1	01-03-1993
			NZ 243354 A	27-09-1994
			WO 9305349 A1	18-03-1993
US 5924301	A	20-07-1999	AUCUN	
US 4944159	A	31-07-1990	FR 2615602 A1	25-11-1988
			DE 317597 T1	16-11-1989
			EP 0317597 A1	31-05-1989
			WO 8809465 A1	01-12-1988
			JP 2500384 T	08-02-1990
US 5941091	A	24-08-1999	AUCUN	
US 6305186	B1	23-10-2001	FR 2774460 A1	06-08-1999
			AT 231958 T	15-02-2003
			CA 2318965 A1	12-08-1999
			DE 69905137 D1	06-03-2003
			DE 69905137 T2	17-07-2003
			DK 1053439 T3	23-06-2003
			EP 1053439 A1	22-11-2000
			ES 2191411 T3	01-09-2003
			WO 9940380 A1	12-08-1999
			JP 2002502950 T	29-01-2002
			PT 1053439 T	30-06-2003